

# 放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の化学的 バリア性能評価に関する研究

著者	杉山 大輔
号	52
学位授与番号	3868
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37584">http://hdl.handle.net/10097/37584</a>

氏 名	すぎ やま だい すけ 杉 山 大 輔
授 与 学 位	博士（工学）
学位授与年月日	平成19年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科（博士課程）量子エネルギー工学専攻
学 位 論 文 題 目	放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の化学的バリア性能評価に関する研究
指 導 教 員	東北大学教授 枋山 修
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 枋山 修      東北大学教授 若林 利男 東北大学教授 三村 均      東北大学准教授 新堀 雄一

## 論文内容要旨

現在、原子力発電は、その年間発電電力量がわが国の国内総発電電力量の約3分の1を占めており、既にエネルギーの安定供給に欠かせない存在となっている。一方、原子力の利用においては、放射性廃棄物の発生が不可避である。放射性廃棄物を、人間の生活環境への影響が有意なものとならないように適切に処理・処分することは、原子力の研究、開発及び利用を安定、安全に継続するための活動の一部として必須のものである。

放射性廃棄物の処分方策は、地下環境への埋設が基本的な考え方とされている。わが国で検討中の放射性廃棄物の処分では、廃棄物の固化媒体、処分施設の構造材、廃棄体間の充填材等として、セメント系材料の使用が想定されている。放射性廃棄物処分の安全評価では、セメント系材料に、土木構造物としての性能に加えて、放射性核種の移行を遅延する「バリア性能」が求められる。

長半減期の核種を含む放射性廃棄物の処分の安全評価では、数千年以上の超長期の性能評価を行うため、セメント系材料が処分環境の地下水を高pHに緩衝することによる放射性核種の溶解度の低下、及び、セメント表面への核種収着等の化学反応によってもたらされる、「化学的バリア性能」が特に重要となる。透水性等の物理的特性も含め、セメント系材料のバリア性能に関わる特性は、セメント水和物を構成する鉱物相の溶解や二次鉱物の生成等の化学反応の結果として現れるものである。これらの化学反応の把握は、セメント系材料を使用した放射性廃棄物処分システムの長期的な化学的バリア性能の評価に重要かつ不可欠である。

以上の背景を鑑み、本研究では、セメント系材料の化学的長期変質の評価手法と、セメント系材料への核種収着挙動の評価手法を開発した。

### 第1章 序論

本章では、放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の使用と位置付けを踏まえて既存研究を概観し、化学的バリア性能に関する研究課題を抽出するとともに、本研究の意義を示した。

## 第2章 セメント系材料の化学的長期変質評価手法の開発

本章では、セメント系材料の化学的変質評価手法の開発成果について述べた。

### 2.1 カルシウムシリケート水和物の非調和溶解沈殿モデルの開発

セメント系材料の化学的変質を特徴付ける反応は、主要鉱物であるカルシウムシリケート水和物(C-S-H ゲル)の溶解反応である。C-S-H ゲルは、固相中の Ca/Si 比と液相中の Ca/Si 比が異なり、さらに連続的に変化しながら溶解が進行するという非調和溶解性を示す。この非調和溶解挙動を表現するため、既存研究において多くのモデルが提案されてきたが、処分環境で起こる沈殿生成現象や鉱物の共存系の溶解現象に関して、十分な検証は行われておらず、また、安全評価で使用される解析コードへの組み込みの観点では、数学的表現が複雑なものが多く、現象の再現・予測のために多くの工夫が必要となっている。

そこで本研究では、C-S-H ゲルを非理想固溶体と仮定した、新たな熱力学的溶解沈殿モデルを開発した。本モデルでは、C-S-H ゲルを全ての Ca/Si 比にわたって  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  と  $\text{SiO}_2$  の非理想固溶体として表現し、各モデル固相の溶解反応の平衡定数( $\log K$ )を Ca/Si 比の関数として数式化した。モデルの特徴である数学的表現の連続性によって、C-S-H ゲルの非調和な溶解について、さらには従来モデルでは不可能であった沈殿挙動についても、実現象を良く再現する解析計算を可能とした。さらに、鉱物の共存系であるセメント水和物の溶解挙動に適用した場合にも、従来モデルと比較してより良く再現可能であることを示した。

本研究で提案した C-S-H 非調和溶解沈殿モデルは、セメント系材料の長期的変質評価における基礎モデルとして位置付けられるものである。

### 2.2 海水系地下水におけるセメント水和物の変質モデルの構築

C-S-H ゲルの溶脱特性に NaCl 濃度が及ぼす影響に関して、既存研究では未解明であった反応機構について検討し、さらに評価モデルの構築を行った。NaCl 濃度をパラメータとした溶解実験における物質収支から、 $\text{Na}^+$  は C-S-H ゲルに、その構成成分である  $\text{Ca}^{2+}$  との交換反応によって収着し、これによって Ca の溶脱が促進されることを明らかにした。この実験結果に基づき、液相中の Na と C-S-H ゲル中の Ca のイオン交換モデルと C-S-H 非調和溶解沈殿モデルを組み合わせた評価手法を構築した。

本成果より、処分環境におけるセメント系材料の変質への NaCl 濃度の影響について、次のように考えることができる。初期段階の Ca/Si 比の高い状態では、Ca の溶解度が高いことから、交換性 Na との競合によってイオン交換が抑制されるため、NaCl 濃度の影響は、イオン強度の増大による C-S-H ゲルの溶解度の増大を評価すれば十分である。一方、長期の溶脱による変質が進み Ca/Si 比が低くなる場合には、Na と C-S-H ゲル中の Ca の交換による溶脱促進の可能性を考慮した評価が必要になる。

### 2.3 ひび割れを有するセメント硬化体の変質評価手法の開発

既存の安全評価では、セメント系材料を含めた各バリア材料は多孔質媒体として取り扱われ、均一な物質移行モデルによって解析が行われている。一方で、実構造物での発生が想定されるひび割れの影響による不均質な変質の進行については、評価手法が確立されていない。

本研究では、人工的な単一ひび割れを導入した普通ポルトランドセメント(OPC)硬化体試料を用いた

連続通水実験を行い、ひび割れ表面から C-S-H ゲルが非調和的に溶脱し、表面近傍に変質層が生成することを観察した。この実験結果に基づき、ひび割れ内の物質移行を通水方向の一次元の移流分散、硬化体固相部内の物質移行をひび割れに垂直な方向の一次元の拡散により記述した、準二次元の物質移行モデルを構築した。これと、C-S-H 非調和溶解沈殿モデルを組み合わせ、亀裂性セメント媒体の変質解析コードを開発した。

本研究成果は、セメント系材料を使用した処分システムを、ひび割れの発生を考慮して評価するための手法の基礎と位置付けることができる。変質現象をより精度良く再現、予測するためには、速度論的な考察や、間隙率変化を伴う変質の影響も含めた拡散についてのさらなる検討が必要である。

### 第3章 セメント系材料の核種収着挙動の評価

本章では、セメント系材料の核種収着現象の把握と、評価モデルの開発に関する成果について述べた。

#### 3.1 アクチニド元素の核種固定化データの取得

最も一般的なセメント材料である OPC の水和物とその構成鉱物への収着データを、既存データがほとんどないアクチニド元素を対象として系統的に取得した。OPC 水和物へのアクチニド元素(Th、U、Np、Pu、Am)の収着分配比は、 $10^3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  以上と高い値であり、アクチニド元素に関する収着性能を十分に期待できると考えられる。この系統的な収着データの取得により、セメント系材料の収着性能を反応機構の観点から検討する上で、また、長期の化学的変質の影響を検討する上で重要かつ有用な基礎的情報を整備した。

さらに、浸入型拡散実験により、OPC 硬化体、フライアッシュ混合低熱ポルトランドセメント(FAC)硬化体中へのウランの拡散データを取得した。セメント硬化体中へのウランの浸入は、収着分配比が大きいため表面近傍数百 $\mu\text{m}$  程度のごく狭い範囲にとどまるが、レーザーアブレーション ICP 質量分析法の適用によって固相中のウランの分布の詳細な定量測定が可能となり、精度の良い拡散係数を初めて得ることができた。U(VI)の見かけの拡散係数は OPC 硬化体中で  $\sim 4 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、FAC 硬化体中で  $\sim 2 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  と非常に小さい値であり、セメント硬化体中における U(VI)の移行は低拡散性によって強く抑制されるものと考えられる。

以上の結果から、セメント系材料にはアクチニド元素に対する化学的バリア性能を十分に期待できることを示した。これらの測定結果は、処分施設におけるアクチニド元素の移行評価のための重要な情報となり、安全評価の基盤となる情報としての活用が期待できる。

#### 3.2 アクチニド元素の収着に関するモデル検討

OPC 水和物及び構成鉱物について取得したアクチニド元素の収着データの系統的な比較によって、OPC 水和物へのアクチニド元素の収着では、C-S-H 相が収着を主に支配する相であることを明らかにした。これを踏まえ、セメント系材料へのアクチニド元素の収着機構を、アクチニド元素の水酸化物種がセメント水和物表面の C-S-H ゲルの内部に取り込まれて生じた固相の溶解度制限によって表現する「表面共沈モデル」を構築した。表面共沈モデルは、中性化学種で溶存するアクチニド元素(Th、Np、Pu)について、OPC 水和物への収着挙動を妥当に再現することができた。表面共沈モデルは、固相の溶解度制限によって核種の固定化を表現するため、環境条件が変化した場合の固定化現象の予測への応用が容易

であると考えられる。

### 3.3 セメント系材料の熱変成が核種収着に及ぼす影響の実験検討

セメント水和物の変質と収着性能の変化については、関連が予測されるものの、定量的な研究はほとんどなされていない。そこで本研究では、セメント水和物の化学的変質のうち熱変成反応に注目し、熱変成前後の核種収着特性の変化を実験的に評価した。OPC 水和物、高炉スラグ混合 OPC(OPC/BFS)水和物を蒸留水、海水系模擬地下水中で1ヶ月間、70℃まで加熱し、熱変成した試料に対する、陽イオンであるストロンチウム(Sr)及び陰イオンであるセレン(Se)のバッチ式収着実験を行った。SrのOPC水和物、OPC/BFS水和物への収着では、熱変成温度の上昇により収着分配比は低下した。これは、セメント水和物を構成するC-S-Hゲルへの収着分配比の低下が原因であった。Seの収着では、蒸留水及び模擬地下水中で熱変成したOPC水和物、模擬地下水中で熱変成したOPC/BFS水和物については熱変成温度の上昇により収着分配比は低下した。これは、陰イオンを収着する構成鉱物のエトリンガイトが熱分解して消失することが主な原因であった。一方、蒸留水中で熱変成したOPC/BFS水和物では、エトリンガイトに代わって、陰イオンをより強く収着するモノサルフェイトが安定に存在するため、Seの収着分配比が高くなった。

以上により、熱変成によってセメント系材料の収着性能が変化する可能性があり、その変化はセメントの構成鉱物の変化に関係付けて説明可能であることを明らかにした。また、セメント系材料の変質は必ずしもバリア性能の劣化として保守的に評価する必然性はなく、反応機構を明らかにすることによって、現実的な評価を行うことが可能かつ重要であると言える。

## 第4章 結論

本章では、第2章、第3章で得られた成果を総括するとともに、放射性廃棄物処分の安全評価における本研究成果の適用範囲と今後の展開について論じた。本研究で開発した化学的バリア性能評価手法は、C-S-H系鉱物(C-S-Hゲル及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )に関する化学平衡反応に基づき、セメント系材料の長期性能を評価するものである。よって、本研究成果は、C-S-H系鉱物を主要成分とするポルトランドセメント系のセメント系材料の使用を基本とした放射性廃棄物処分施設の安全評価に、広く適用可能であると考えられる。

以上、本論文では、セメント系材料の化学的バリア性能を評価するために重要な要素として、化学的変質反応と核種収着反応に着目し、実験によって現象を詳細に把握するとともに、それを踏まえた評価手法の開発を行った。本研究の成果は、セメント系人工バリアの化学的バリア性能を評価する手法を構築、さらには高度化したものとして位置付けられ、放射性廃棄物処分の長期安全評価の精度、信頼性の向上に資するものと考えられる。

# 論文審査結果の要旨

原子炉施設や核燃料サイクル施設等から発生する放射性廃棄物の処分概念では、廃棄物の固化媒体、処分場の構造材、廃棄体間の充填材等として、セメント系材料の使用が検討されている。長半減期の核種を含む放射性廃棄物の処分では、数千年以上の長期の安全評価が要求されるため、セメント系材料には、土木構造物としての性能に加えて、処分環境の地下水を高 pH に緩衝することによる放射性核種の溶解度低下、及びセメント表面への収着等によって放射性核種の移行を遅延させる機能、所謂「化学的バリア性能」が求められる。本論文は、セメント系材料を使用した放射性廃棄物処分システムの長期的な化学的バリア性能の評価に必要な、化学的変質の評価手法と、セメント系材料への核種収着挙動の評価手法を開発、提示したものである。

第 1 章は序論であり、放射性廃棄物処分におけるセメント系材料の使用と位置付けを踏まえて既存研究を概観し、化学的バリア性能に関する研究課題を明示している。

第 2 章では、セメント系材料の化学的変質評価手法の開発成果が述べられている。2.1 節では、セメント系材料の変質を特徴づける、カルシウムシリケート水和物 (C-S-H ゲル) の熱力学的溶解沈殿モデルを提案している。2.2 節では、海水系地下水成分が C-S-H ゲルの溶脱に及ぼす影響を明らかにし、処分環境の地下水組成の影響評価を可能とする変質モデルを提示している。これらの化学反応モデルに加えて、2.3 節では、セメント硬化体のひび割れに起因する空間的に不均質な変質現象の評価を可能とする物質移行モデルを組み合わせた解析手法の開発成果を述べている。

第 3 章では、セメント系材料の核種収着現象の把握と、評価モデルの開発に関する成果が述べられている。3.1 節では、セメント水和物とその構成鉱物へのアクチニド元素 (Th、U、Np、Pu、Am) の収着データを系統的に取得した結果、並びに、セメント硬化体中へのウランの浸入を高精度で観察して拡散係数を求めた結果から、化学的バリア性能が十分に期待可能であることを述べている。3.2 節では、アクチニド元素のセメント水和物への収着を、表面での溶解度制限固相の生成により表現する表面共沈モデルを構築し、化学的バリア性能の予測評価への適用性について論じている。3.3 節では、セメント水和物の熱変成前後における核種収着特性の変化を実験的に評価し、それが熱変成による構成鉱物の変化に対応づけて説明可能であることを述べている。

第 4 章は総括である。

以上要するに、本論文は、セメント系材料の化学的バリア性能にかかわる諸現象を解明するとともに、評価手法を構築、さらに高度化した成果を取りまとめたものである。その成果は新規性、独自性に富む貴重なものであり、今後の放射性廃棄物処分の長期安全評価の精度、信頼性の向上に資するものと考えられる。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。